

CF0 15413 VS / 0



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09/873,999
Hiroyuki Suzuki
June 6, 2001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 6月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-170785

出 願 人

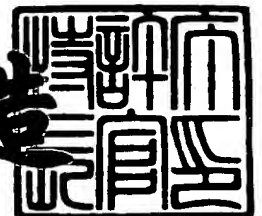
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年 6月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3060232

【書類名】 特許願

【整理番号】 4485001

【提出日】 平成13年 6月 6日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G02B 3/00
B08B 3/12
B08B 13/00

【発明の名称】 光学素子の製造方法

【請求項の数】 20

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【氏名】 鈴木 博幸

【特許出願人】
【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【電話番号】 03-3758-2111

【代理人】
【識別番号】 100090538

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 恵三

【電話番号】 03-3758-2111

【選任した代理人】
【識別番号】 100096965

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会

社内

【弁理士】

【氏名又は名称】 内尾 裕一

【電話番号】 03-3758-2111

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-172213

【出願日】 平成12年 6月 8日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-172214

【出願日】 平成12年 6月 8日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908388

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板を加工する段階と、該加工後の前記基板の表面から汚染物質を除去する段階と、該加工後の前記基板の前記表面の変質層を除去する段階とを含む光学素子の製造方法。

【請求項 2】 前期基板は、 CaF_2 単結晶より成ることを特徴とする請求項 1 に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 3】 前記汚染物質除去する段階はレーザ光を前記基板の前記表面に集光する段階を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記レーザ光は KrF エキシマレーザ光である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】 前記変質層除去段階は、水系洗浄液で前記基板の前記表面を超音波洗浄する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】 前記超音波洗浄は、界面活性剤を含む洗浄液中と純水中とで順次行なうことを特徴とする請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】 前記純水中で前記基板の表面を超音波処理した後、更に、前記基板を純水でリンスする工程と、前記リンスした前記基板を乾燥する工程とを含むことを特徴とする請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】 前記汚染物質除去段階は、以下の工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

前記基板をアセトン中に浸漬する工程と、

前記基板を前記アセトンから取り出し、前記表面をダイヤモンドパウダー含有紙で拭く工程と、

前記表面を拭いた前記基板の前記表面を溶剤で処理する工程と、

前記表面処理した前記基板を UV/O_3 処理する工程。

【請求項 9】 前記溶剤がエーテルであることを特徴とする請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 10】 前記界面活性剤が弱アルカリ性界面活性剤であることを特

徴とする請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 1 1】 前記乾燥が温風乾燥であることを特徴とする請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 1 2】 前記加工段階は、 CaF_2 単結晶の母材から前記基板を切り出し、前記基板の表面を所与の面形状に研磨する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 3】 更に、前記研磨した前記基板の表面に保護膜を形成する工程を有し、前記汚染物質除去段階は前記基板の前記表面から前記保護膜を除去した後で行なうことを特徴とする請求項 1 2 に記載の製造方法。

【請求項 1 4】 前記汚染物質が研磨剤、油分またはその他の異物である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 5】 前記光学素子の表面粗さは RMS で評価して $0.5 \sim 0.55 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 6】 前記光学素子は、レンズ、プリズム、透明板、透明棒のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 7】 基板（例えば CaF_2 単結晶基板）を加工した後、該基板表面の変質層を除去することを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 1 8】 請求項 1 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造された光学素子を備える光学系により波長 200 nm 以下のレーザ光をウエハへ指向することを特徴とする露光装置。

【請求項 1 9】 請求項 1 8 に記載の露光装置により前記ウエハを露光する段階と、該露光したウエハを現像する段階とを含むデバイス製造方法。

【請求項 2 0】 ホルダーと回転ステージと 3 次元制御ステージとを備える光学素子保持装置と、エキシマレーザと、該エキシマレーザからレーザ光を集光 (focus) する焦点制御装置とを有する光学素子洗浄機であって、

前記ホルダーは光学素子を保持する手段であり、

前記回転ステージは前記ホルダーを回転せしめる手段であり、

前記 3 次元制御ステージは前記回転ステージの位置を鉛直方向及び／又は水平方向に移動させる位置制御手段の構成要素であり、

前記エキシマレーザーは紫外線を放出する光源であり、

前記焦点制御装置は、前記エキシマレーザーからの紫外線の焦点整合状態の基本制御値を設定する基本制御値設定手段と、前記エキシマレーザー光の焦点整合状態を判定する焦点整合判定手段と、前記焦点整合判定手段の判定結果に対応する補正量を前記位置制御手段に送出する補正手段とを有することを特徴とする光学素子洗浄機。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 CaF_2 単結晶等より成る基板を加工・洗浄する工程を含む光学素子の製造方法に関する。特に、本発明は、高機能が要求される用途に用いられる、 CaF_2 単結晶基板から切り出し加工した、大口径を有し且つ高い面精度を有する蛍石レンズの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、 CaF_2 、 MgF_2 等のフッ化物系結晶材料からなるレンズ等の光学素子は、その光学特性が極めて広範囲の波長帯にわたって良好な透過率を持つとともに、低分散性であることから、高級カメラレンズ、テレビジョンカメラレンズ等の高機能が要求される高精度なレンズとして用いられてきた。

【0003】

また CaF_2 、 MgF_2 等のフッ化物系結晶材料からなる光学素子は、エキシマレーザーからの紫外線に対しても、その透過率が高いことから、波長約 248 nm (KrFエキシマレーザー) の紫外線や、波長 193 nm (ArFエキシマレーザー) や 157 nm (F2エキシマレーザー) の紫外線を用いた投影露光装置の照明光学系の各種光学素子や投影光学系の各種光学素子への使用が開始されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

この種のレンズの製造においては、通常は、洗浄槽に洗浄液を入れ、その中に

表面を加工した後のレンズ（基板）を浸漬させて超音波洗浄法等により洗浄することによりレンズ表面の油等の有機物や研磨剤等の無機粒子などの汚染物質を除去することにより、汚染によるレンズの透過率の低下を防止する。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、このような洗浄を行なっても未だ所望の透過率を示すレンズが得られないことが分かった。その原因の一つは、レンズに加工する時に生じる基板表面の加工変質層の存在である。

【 0 0 0 6 】

そこで本発明の課題は、従来より高い透過率を得る事が可能な光学素子の製造方法を提供することである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る光学素子の製造方法の特徴は、基板を加工した後、前記基板の前記表面の変質層を除去することである。

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、基板表面の加工変質層を除去する段階を含むので、この加工変質層による透過率低下を無くすか減らすことができ、従って、従来より高い透過率を得る事が可能な光学素子の製造方法を提供することができる。

【 0 0 0 9 】

本発明の好ましい形態によれば、変質層除去前に前記基板の表面から汚染物質を除去する。

【 0 0 1 0 】

後述する実施例では、水系洗浄液で前記基板の前記表面を超音波洗浄することにより前記表面の前記変質層をエッチングしているが、この超音波洗浄による前記変質層のエッチング時間は、前記基板の前記表面の粗さが劣化しないような時間に設定される。

【 0 0 1 1 】

また、本発明で対象としている光学素子は、レンズ、プリズム、透明板、透明棒などである。

【 0 0 1 2 】

また、上記本発明に係る光学素子製造方法の汚染物質除去工程に使用できるドライ型の洗浄器としての本発明に係る光学素子洗浄器は、ホルダーと回転ステージと3次元制御ステージとを備える光学素子保持装置と、エキシマレーザーと、該エキシマレーザーからレーザー光を集光 (f o c u s) する焦点制御装置とを有する光学素子洗浄機であって、

前記ホルダーは光学素子を保持する手段であり、

前記回転ステージは前記ホルダーを回転せしめる手段であり、

前記3次元制御ステージは前記回転ステージの位置を鉛直方向及び／又は水平方向に移動させる位置制御手段の構成要素であり、

前記エキシマレーザーは紫外線を放出する光源であり、

前記焦点制御装置は、前記エキシマレーザーからの紫外線の焦点整合状態の基本制御値を設定する基本制御値設定手段と、前記エキシマレーザー光の焦点整合状態を判定する焦点整合判定手段と、前記焦点整合判定手段の判定結果に対応する補正量を前記位置制御手段に送出する補正手段とを有することを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

前期基本制御値設定手段とは、エキシマレーザー光の焦点整合状態を許容範囲内に収めるために規定された基本制御値を設定するための手段をいう。焦点整合判定手段とは、エキシマレーザー光の焦点が合っているか否か、即ち、焦点整合状態が許容範囲内にあるか否かを判定するための手段をいう。補正手段とは、エキシマレーザー光の焦点が合っていない場合、即ち焦点整合状態が許容範囲から外れている場合、焦点整合状態を許容範囲内に収めるために、レンズの鉛直方向への移動量を補正值としてレンズ位置制御手段に送出するための手段をいう。その際にレンズの水平方向への移動速度は洗浄速度との関係で決まる。レンズの鉛直方向及び／又は水平方向への移動が行われると同時に再びエキシマレーザー光の焦点が合っているか否かが判定される。この焦点整合状態の判定、判定結果に基づく補正值の送出、補正值に応じたレンズの移動は、常にエキシマレーザー光の焦点整合状態が維持されるように繰り返して行われる。尚、レーザー光焦点制御装置を構成している各手段の構成は、公知の構成を適用できる。

【0014】

【発明の実施の形態】

図1に本発明の製造方法のフローチャートを示す。図1においてstep1とstep2は一部又は全部同時に行なえる。

【0015】

本発明の一形態は、 CaF_2 単結晶基板の表面を所与の面形状に研磨し、前記表面上に保護膜を形成して、その後前記基板を洗浄する CaF_2 単結晶基板からなる基板の洗浄方法であって前記保護膜を前記基板から剥離して、その後前記基板をアセトン中に浸漬する工程と、その後前記基板を前記アセトンから取り出し、前記表面をダイヤモンドパウダー含有紙で拭く工程と、その後溶剤で前記基板の表面を処理した後、前記基板を UV/O_3 処理する工程と、その後前期基板を界面活性剤含有洗浄液で超音波処理する工程と、前期基板を純水中で超音波処理した後、純水でリンスする工程と、前記超音波洗浄した基板を乾燥する工程とを採用している。

【0016】

さて、加工工程においては、まずレンズの材料(CaF_2)を用いて大まかな光学素子形を規定し、その後基板への研磨により最終的な面形状、面粗さが決まる。それゆえ、基板の加工工程での汚染物質は、研磨剤、異物等の無機物、および油、指紋、保護膜残渣等の有機物である。これらの汚染物質は、共有結合、静電力、ファンデルワールス力等により各加工工程で発生する。また、研磨工程での加工により表面付近の微少領域に加工変質層ができることもある。この加工変質層が紫外線などの短波長の光に対する吸収層になる。

【0017】

次に、光学素子の最終的な面形状、面粗さが決まった後、基板の表面に透過率向上のための反射防止膜を形成する。そのため、上記加工工程が終了した後の、反射防止膜形成前の最終洗浄は非常に重要になる。特に、紫外線領域のリソグラフィで使用される、たとえばエキシマレーザー用のレンズでは理論値に近い透過率が要求されるため、レンズ加工後の最終洗浄が非常に重要となるのである。

【0018】

そこで、本発明のこの形態においては、レンズ加工後の最終洗浄において洗浄効果を十分出すために、上述のような洗浄工程を採用することとした。

【0019】

つまり、加工後の基板表面に残っている、これらの有機物残渣、無機パーティクル、加工変質層の中で、まずアセトンに長時間浸漬することにより有機物残渣が除去される。さらに基板表面をダイヤモンドパウダー含有紙で拭き上げることにより、アセトン浸漬だけでは取れない基板表面に付着したものについても大部分が除去できる。そしてさらにUV/O₃処理することにより完全に有機物残渣が除去される。

【0020】

その結果UV/O₃処理後のCaF₂の基板表面は完全に親水性を示すのである。CaF₂基板表面が親水性を示すようになったので、さらにCaF₂基板表面を界面活性剤含有水系洗浄液中で超音波処理する。CaF₂基板表面は水によりわずかにエッチングされ変質層を除去することができるが、さらに超音波処理を追加すると、エッチング作用が加速される。水系洗浄液が長時間CaF₂基板に接触すると、基板表面の粗さを劣化させるので、表面粗さが劣化しないエッチング条件（超音波処理の強さ、時間）で行う。

【0021】

このように水系洗浄液がCaF₂基板表面をエッチングするので、この水系洗浄液での所定時間の超音波処理により、基板表面からの無機パーティクル、加工変質層の除去が可能になる。

【0022】

即ち、この実施の形態においては、アセトンへの浸漬、ダイヤモンドパウダー含有紙による拭き上げ、及びUV/O₃処理によってレンズ表面に付着する光吸収層のうち有機物残渣を除去する。水系洗浄液中の超音波処理により、無機パーティクルに加えて加工変質層を除去する。

【0023】

本発明の製造方法の第2の形態は、CaF₂単結晶基板の表面の結晶構造を維持しながら前記基板の表面から汚染物質を除去する段階としてレーザー光照射に

より前期基板の表面から汚染物質を除去する工程を有し、さらに水系洗浄液により前記基板の表面を超音波洗浄する段階とを含む。

【 0 0 2 4 】

前述したように、加工工程としては、材料からまず光学素子基板の大まかな形を切り出し、その後基板への研磨により最終的な面形状、面粗さを得る。

【 0 0 2 5 】

加工工程での汚染物質は基本的には研磨剤、異物等の無機物、および油、指紋等の有機物である。これらの汚染物質は、共有結合、静電力、ファンデルワールス力等により各加工工程で発生する。光学素子の最終的な面形状、面粗さが決まった後、基板表面に透過率向上のための反射防止膜を形成する。そのため、加工工程が終了した後の最終洗浄は非常に重要になる。特に、紫外線領域のリソグラフィで使用する、たとえばエキシマレーザー用の光学素子では非常に高い透過率が要求されるため、加工工程後の最終洗浄が非常に重要となるのである。

【 0 0 2 6 】

本発明では、この洗浄工程においては、有機物除去も重要であるが、さらに洗浄後の基板の透過率を理論値まであげるためには他の光吸収要因を除去しなければならないと考えた。すなわち、これまであまり議論されなかった光吸収要因として、 CaF_2 基板を研磨加工する際に基板表面にできてしまう加工変質層の存在である。本発明では、この加工変質層をも除去する洗浄方法を提供して戦場後の基板透過率を理論値まで高めた。

【 0 0 2 7 】

この本発明の第2の形態では基板表面の結晶構造を維持しながら基板表面から汚染物質を除去する方法として、前記表面をレーザー光照射を用い（ドライ洗浄法）、さらに所定時間、基板表面への水系洗浄液による超音波洗浄を行うこととしている。ここで前記レーザー光のエネルギーは材料の CaF_2 の結晶構造を維持する範囲内であることを条件とする。

【 0 0 2 8 】

このようなドライ洗浄法で CaF_2 基板表面を洗浄すると、基板表面にある有機物汚染に対して非常に有効な効果が得られる。このドライ洗浄法は、パルス形

レーザーまたは連続波レーザーまたは高エネルギーランプによって得られる大強度の紫外線を用いることができる。

【0029】

特にパルス形エキシマレーザーにより光学素子の基板表面を照射した場合には、そのエネルギーにより有機物は瞬間的にガス化し、基板表面から飛散して洗浄が行われる。しかし光学素子の透過率を実際に評価してみると、たとえば波長248nmのKrFエキシマレーザー光をドライ洗浄のため基板表面に照射しただけでは、光学素子（基板）透過率が理論値に到達しないことが判明した。

【0030】

そこで、この第2の形態ではこのような高エネルギー光を照射した基板にさらに、所定時間、水系洗浄液により超音波洗浄を行うことによって、透過率を向上させた。水系洗浄液で長時間処理すると、 CaF_2 基板が侵されて表面が変質、表面粗さ劣化が起こるので、表面粗さが起きない時間内、この超音波洗浄を行なうことにより、基板表面の加工変質層を除去する。

【0031】

すなわち、高エネルギー光照射により基板表面に付着していた有機物はほぼ完全に基板表面から飛散したが、基板表面に残存している加工変質層は除去できない。そこで基板表面に高エネルギー光を照射後、基板表面を水系洗浄液により超音波洗浄することにより CaF_2 基板表面をほんのわずかにエッチングして加工変質層を除去するのである。

【0032】

このことは、実験で以下のとおり確認されている。特に水系洗浄液による超音波洗浄を附加すると、エッチング効率は上がる。そこでこの処理時間を短時間で行えば、基板の表面変質や粗さ劣化を発生せずに、基板表面をエッチングができ、その結果、基板表面に残存する加工変質層も同時に除去される。

【0033】

【実施例】

実施例1（第1の実施の形態）

まずサンプルとして CaF_2 単結晶基板から切り出し $\phi 30 \times 2 \text{ t}$ の両面を研

磨した平行平板を使用した。なお材料のグレードは内部吸収が0.2%以下のものとした。この基板を複数枚使用して互いに異なる処理条件で処理した後波長193nmでの透過率を評価した。表面粗さはAFM測定装置で測定し、平均粗さはRMSで評価した。研磨はダイヤモンド研磨剤を使用して行った。

【0034】

CaF₂基板は大気中に放置しておく、大気中の水分、CO₂、その他の不純物により表面が変質してしまうため、研磨後表面に保護膜を形成した、洗浄に備えてこの保護膜を剥離し、保護膜を剥離した後、アセトン中にサンプルを2時間浸漬して引き上げた。ここで、ダイヤモンドパウダーを含有するクリント紙でサンプルの両面を拭きあげた。

【0035】

サンプルの表面をスライドスターで観察しながら溶剤（エーテル）で仕上げた。その後、このサンプルをUV/O₃処理した。処理時間は5分間、光源との距離30mm、照射強度12mW/cm²であった。この状態でCaF₂より成るサンプルは完全に親水性を示した。

【0036】

その後弱アルカリ性を示す界面活性剤（ネオクリーン、横浜樹脂製）1%希釈溶液で2分間超音波処理した。なお超音波パワーは1KW、周波数は40KHz（島田理化製）であった。

【0037】

さらに純水を使用して、前記界面活性剤と同一条件で超音波処理した後、純水で30秒間リンス処理した後、レンズを温風乾燥して水分を除去した。

【0038】

この条件で処理したサンプルの最終的な193nmでの透過率は20%であった。この値はCaF₂の理論透過率に等しく、理想的な洗浄度を得られた。このサンプルの表面粗さは0.5nm（RMS）であった。この表面粗さは洗浄前の値と変化していない。すなわち、洗浄・エッチング工程による表面粗さの劣化はなかった。

【0039】

実施例 2 (第 1 の実施の形態)

サンプルとしては、 CaF_2 単結晶基板から切り出しサンプルとしては、 $\phi 30 \times 2 \text{ t}$ の両面を研磨した平行平板を使用した。なお材料のグレードは内部吸収が 0.2 % 以下のものであった。

【0040】

この基板を複数枚使用して互いに異なる条件で処理し、処理したサンプルの波長 193 nm での透過率を評価した。表面粗さは AFM 測定装置で測定し、平均粗さは RMS で評価した、研磨はダイヤモンド研磨剤を使用しておこなった。実施例 1 と同様に保護膜を剥離した後、アセトン中にサンプルを 1 時間浸漬して引き上げた。

【0041】

ここで、ダイヤモンドパウダー含有するクリント紙でサンプルを拭きあげた。サンプル表面をスライドスターで観察しながら溶剤 (エーテル) で仕上げた。その後、このサンプルを UV/O₃ 処理した。

【0042】

処理時間は 5 分間、光源との距離 30 mm 、照射強度 12 mW/cm^2 であった。

【0043】

この状態で CaF_2 より成るサンプルは完全に親水性を示した。そのため弱アルカリ性を示し、界面活性剤 (ネオクリン、横浜樹脂製) 0.5 % 希釈溶液で 3 分間超音波処理することができた。なお超音波パワーは 1 KW 、周波数は 40 KHz (島田理化製) であった。

【0044】

さらに純水を使用して、前記界面活性剤と同一条件で超音波処理した後、純水で 30 秒間リンス処理した後、サンプルを温風乾燥して水分を除去した。この条件で処理した基板の最終的な 193 nm での透過率は 18 % であった。この値は CaF_2 の理論透過率にほぼ等しく、理想的な洗浄度が得られた。このサンプルの表面粗さは 0.55 nm (RMS) であった。この条件で洗浄した場合も表面粗さが劣化することはなかった。

【0045】

以上説明した実施例1、2に係る CaF_2 単結晶基板から切り出した光学素子の製造方法を採用すれば、従来に比べてとくに波長200nm以下のエキシマレーザー波長帯域での透過率特性が再現性良く、かつ理論透過率に近いものが得られることが確認できた。また溶剤であるアセトンの使用量は非常に少なく抑えられる効果がある。その結果、光学素子生産の歩留まり向上が期待でき、かつ安定的に生産することが可能になるので、コストの低減を計ることができる。さらに環境保護の観点からも有効な製造方法である。

【0046】

実施例3（第2の実施の形態）

図2は本実施例3と後述する実施例4において使用した照射によるレンズ洗浄機の概略図である。

【0047】

まず、レンズ3（外径200mm、曲率半径250mm、凸レンズ、レンズ材料 CaF_2 ）表面に研磨加工により付着した研磨剤、油分、その他の異物をあらかじめ拭き取り、大半の汚れを除去しておく。

【0048】

次に、このレンズ3を図2の洗浄機のレンズホルダー4にて保持する。レンズの有効部分を完全に洗浄するという観点から、このホルダーはレンズ3のコバ部分にのみ接触するような構造を有する。

【0049】

一般的にはレンズは外径が円であり、その形状は、レンズ中心に対して点対称のものがほとんどである。そこで前記レンズホルダー4はレンズ3の光軸（中心軸）の回りに回転させた。本実施例ではレンズを10rpmの回転スピードで回転させながらドライ洗浄処理を行なった。

【0050】

レンズ3が回転している状態で、さらにラムダフィジック社製エキシマレーザーLPX200からのKrFエキシマレーザー光（波長約248nm、ビーム径 $12 \times 32 \text{ mm}^2$ ）を 300 mJ/cm^2 のエネルギーで照射しながらレンズ中

心部から半径方向に 2 mm/sec の速度で移動させた。この時、常にレンズ3の表面にレーザービームの焦点が合うように装置2、5によりレンズ3の光軸方向の高さを調整した。なおレーザーのパルス光の反復速度は 200 Hz であった。このようにKrFエキシマレーザーによってレンズ表面を照射した後、さらに界面活性剤（セミクリーン、横浜樹脂製）1%溶液で 1 KW で2分間超音波処理し（超音波洗浄機発振周波数 40 KHz ）、その後純水で同様に 1 KW で2分間超音波処理し、最後に純水でリンスして温風乾燥し、仕上げた。

【0051】

高倍率顕微鏡、分光器等による評価の結果では、研磨剤、異物、および有機物残渣がほぼ完全に除去できることを確認した。

【0052】

最終的に、波長 193 nm でのレンズ透過率は理論値になることを確認した。

【0053】

実施例4（第2の実施の形態）

実施例3と同様に、まず研磨加工によりレンズ（外径 250 mm 、曲率半径 280 mm 、凹レンズ、レンズ材料 SiO_2 ）表面に付着した研磨剤、油分、その他の異物をあらかじめ拭き取り、大半の汚れを除去しておく。次にこのレンズを洗浄機のレンズホルダーにて保持する。レンズの有効部分を完全に洗浄するという観点から、このホルダーはレンズのコバ部分にのみ接触するような構造を有する。

【0054】

実施例3の場合と同じように、この凹レンズを洗浄する場合においても、レンズ形状がレンズ中心に対して点対称であるため、この凹レンズをレンズの光軸（中心軸）の回りに回転させながらドライ洗浄処理を行った。本実施例でも、このレンズを 10 rpm の回転スピードで回転させた状態で、ラムダフィジック社製エキシマレーザーLPX200からのKrFエキシマレーザー光（波長 248 nm 、ビーム径 $12 \times 23\text{ mm}^2$ ）を、 250 mJ/cm^2 のエネルギーで照射しながらレンズ中心部から半径方向に 2.5 mm/sec の速度で移動させた。

【0055】

この場合にも装置 2、5 により常にレンズ表面でレーザービームの焦点が合うようにレンズの光軸方向高さを調整した。なおレーザーのパルス光の反復速度は 150 Hz であった。レンズ表面に残っていた汚染物質は、レーザー光照射により瞬間的にほぼガス化またはレンズ表面から飛び出してしまった。

【0056】

このように KrF エキシマレーザーによってレンズ表面を照射した後、さらに界面活性剤（セミクリーン、横浜樹脂製）0.5% 溶液で 1 KW で 3 分間超音波処理し（超音波洗浄機の発振周波数 40 KHz）、その後純水にて 1 KW で 3 分間超音波処理し、最後に純水でリンスし温風乾燥して、仕上げた。

【0057】

高倍率顕微鏡、分光器等による評価の結果から、研磨剤、異物、および有機物残渣がほぼ完全に除去できることを確認した。

【0058】

最終的にこの凹レンズの透過率は理論値になることを確認した。

【0059】

以上説明した実施例 3、4 ではドライ洗浄式のレンズ洗浄機を使用しているので、有機溶剤等の洗浄液を大幅に削減するか、またはほとんど使用しなくてよい。また洗浄性能については、紫外領域での透過率の非常に良いものが得られる。

【0060】

図 3 は、以上説明した本発明の製造方法により製造した光学素子を光学系に用いた投影露光装置の概略図であり、図 3 において、照明光学系 7 からの波長 193 nm 又は 157 nm のエキシマレーザー光がマスク 8 の回路パターンを照明し、このパターンを投影光学系 9 がウエハ 10 上に結像する。なお、露光されたウエハ 10 は、デバイスを製造するために、現像、エッチング処理される。

【0061】

【発明の効果】

以上、本発明は、光学素子の透過率を改善できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る製造方法のフローチャート

【図 2】

本発明で使用したレンズ洗浄機の概略図

【図 3】

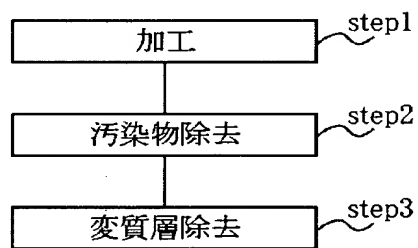
図 1 の方法で製造した光学素子を光学系に用いた投影露光装置の概略図

【符号の説明】

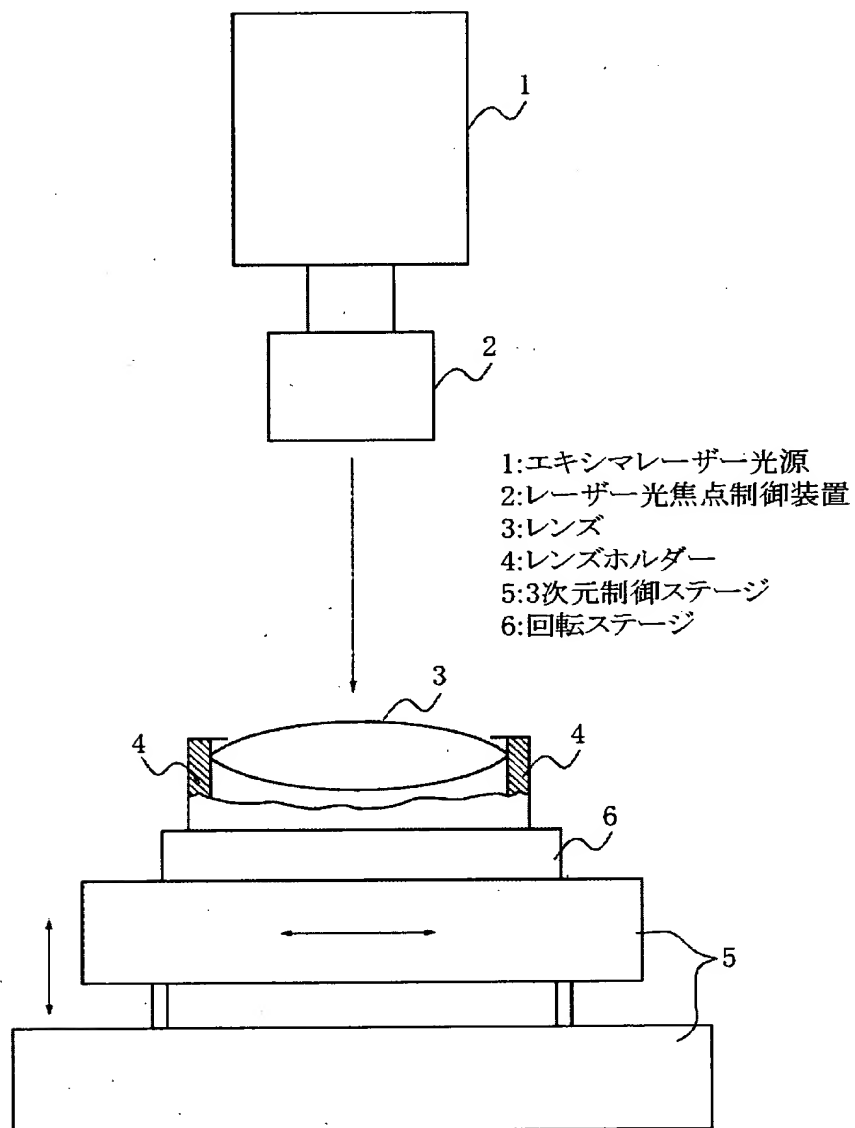
- 1 K r F エキシマレーザー
- 2 レーザー光焦点制御装置
- 3 レンズ
- 4 レンズホルダー
- 5 3 次元制御ステージ
- 6 回転ステージ
- 7 照明光学系
- 8 マスク
- 9 投影光学系
- 1 0 ウエハ

【書類名】 図面

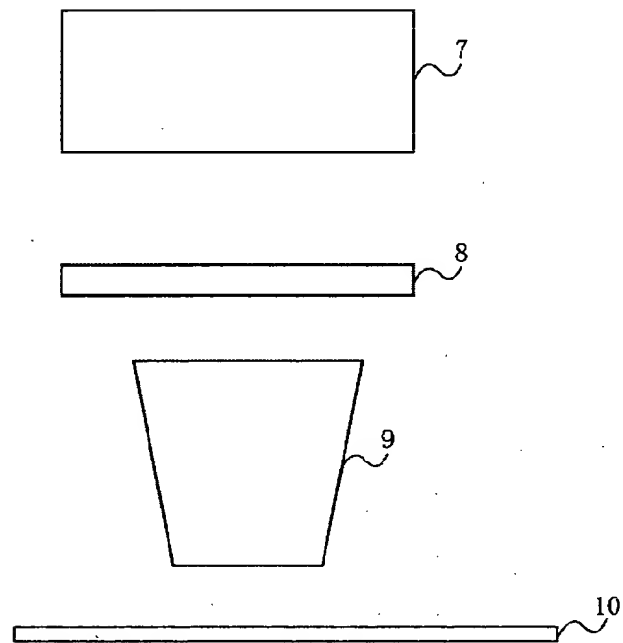
【図 1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高透過率の蛍石レンズを得ること。

【解決手段】 フッ化カルシウム基板をレンズに加工した後、基板表面の変質層を除去する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-170785
受付番号	50100815666
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成13年 6月11日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100090538

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン
株式会社内

【氏名又は名称】 西山 恵三

【選任した代理人】

【識別番号】 100096965

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン
株式会社内

【氏名又は名称】 内尾 裕一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社